Kondensation von p-Chlorbenzylcyanid und Säureestern mittels Natriumäthylat.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Landes-Universität Rostock

vorgelegt von

Leon Hirschberg aus Eibenstock.

DRESDEN.
Lehmannsche Buchdruckerei.
1902.

Kondensation von p-Chlorbenzylcyanid und Säureestern mittels Natriumäthylat.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Landes-Universität Rostock

vorgelegt von

Leon Hirschberg aus Eibenstock.

AGRICULTURAL BUSL

DRESDEN.
Lehmannsche Buchdruckerei.
1902.

Referent: Prof. **Dr. Michaelis.**

Seiner lieben Mutter
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549205_0081

Die Kondensationsreactionen, welche die Säureester mit Hilfe von Natriumäthylat eingehen, stellen eines der wichtigsten und fruchtbarsten Gebiete der synthetischen organischen Chemie vor. Die erste Reaction dieser Art war bekanntlich die Gewinnung von Acetessigester, wie sie von Geuther im Jahre 1863 ausgeführt worden ist, indem er Natrium auf Essigester wirken liess. Der innere Mechanismus dieser Umsetzungen wurde späterhin durch die geistreichen Arbeiten Claisen's klargelegt. Von diesem Forscher rühren viele wichtige Kondensationen her. Vorzüglich bereicherten J. Wislicenus und W. Wislicenus, Guthzeit, ferner auch Volhard und andere ausgezeichnete Forscher unsere Kenntnisse in diesem Kapitel. Während sich die Arbeiten dieser Forscher auf die Versuche erstreckten, Säureester mit anderen Säureestern von geeigneter Reactionsfähigkeit zu kondensieren, liess E. Erlenmeyer [1]) zuerst die Säureester auf Cyanide wirken. Diesen Arbeiten der Kondensation mit Cyaniden als Componenten wurden späterhin weitere Versuche auf demselben Gebiete angereiht. [2]) Zu diesen Versuchen letzterer Art wurde speziell das Benzylcyanid als reactionsfähige Substanz herange-

[1]) Ber. 22, 1483; Ber. 33, 2006.

[2]) J. Volhard, Ann. Chem. 282, 1.
H. Fleischhauer, Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 355.
Walther und Schickler, Journ. f. prakt. Chem. [2] 55, 347.

zogen, während die aliphatischen Cyanide sich als bedeutend indifferenter oder als ganz reactionslos erwiesen.

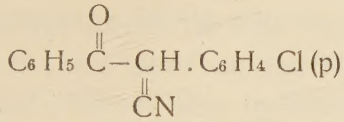
Im allgemeinen scheint es, dass die Verwendung der aromatischen Säureester gegenüber derjenigen von Estern aliphatischer Säuren praktischere Vorteile bietet. Die entstehenden Cyanketone sind ihrer ganzen Konstitution nach, wegen ihrer Reactionsfähigkeit als interessante Körper anzusprechen. Jede Erweiterung dieses Gebietes dürfte deshalb willkommen geheissen werden. Im Folgenden sollen eine Reihe analoger Versuche beschrieben werden.

Darstellung von p-Chlorbenzylcyanid.

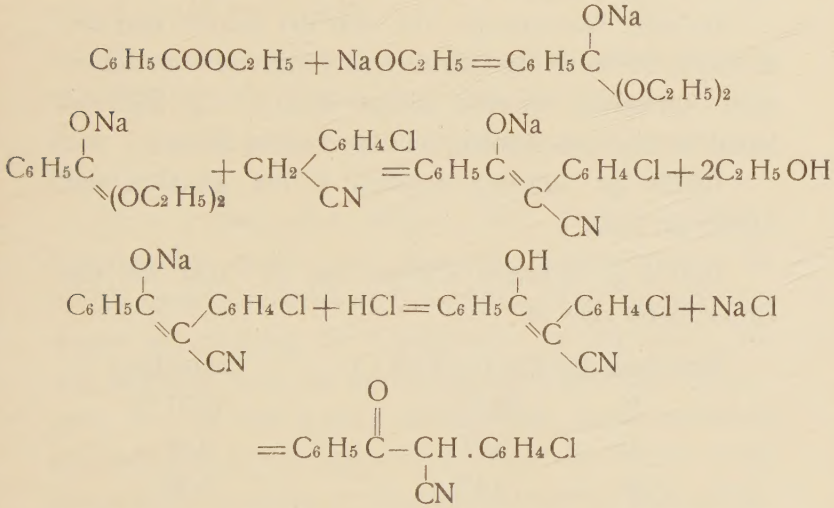
$C_6 H_4 Cl . CH_2 . CN$

Dieser Körper wurde auf folgende Weise erhalten: 50 gr p-Chlorbenzylchlorid wurden mit mehr als der berechneten Menge, mit etwa 30 gr Cyankali, die in Wasser gelöst waren, zusammengebracht, und dazu so viel abs. Alkohol gesetzt, bis eine Mischung der beiden entstanden. Eventuell wieder ausgeschiedenes Cyankali wurde durch erneuten Wasserzusatz, wenn nöthig unter Erwärmen, gelöst. Diese Mischung wurde 8—9 Stunden am schrägen Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das etwa abgeschiedene Chlorkalium und Cyankalium abgesaugt und der Alkohol vollkommen aus dem Wasserbade abdestilliert. Nach diesem nun schied sich das Cyanid als krystallinischer, braun gefärbter, Kuchen ab. Die wässrige Flüssigkeit wurde nun abgesaugt und das Cyanid im Exsiccator getrocknet, darauf einmal im Vacuum destilliert und nochmals fraktionniert. (Sp. 263 °.)

Benzoyl-p-Chlorbenzylcyanid (p-Chlor-α-Cyan-desoxybenzoïn).



Die Reaction sollte, wie folgt, verlaufen:



Zur Ausführung der Kondensation wurden 8 gr p-Chlorbenzylcyanid mit der berechneten Menge (8 gr) Benzoësäureester, der vollkommen wasserfrei, circa 1/4 Stunde auf dem Wasserbade (Luftkühler mit Chlorcalciumrohr) vorgewärmt. Dann wurde etwas mehr als die berechnete Menge (8 gr) vollständig trockenes, feingepulvertes Natriumäthylat hinzugefügt und der entstandene rötlich-braune Kuchen auf dem Wasserbade 3/4 Stunde weiter erwärmt. Nach eintägigem Stehen wurde das Reactionsgemenge schnell in Wasser gelöst, diese wässrige Lösung sofort mit Äther ausgeschüttelt und mit verd. Salzsäure übersättigt. Das abgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen und diese ätherische Lösung mit

Wasser und festem Natriumbicarbonat zur Entfernung freier Benzoësäure kräftig durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde abgehoben und der Äther abgeblasen. Der feste Rückstand, mehrmals aus wenig abs. Alkohol umkrystallisiert, ergiebt Stäbchen vom Fp. 92°, löslich in Eisessig, Ligroin, Benzol.

In verd. Natronlauge löst sich der Körper und zerfällt damit weiterhin in p-Chlorbenzylcyanid und Benzoësäure, auch Ammoniak bewirkt diesen Zerfall. Er löst sich ferner in Natriumcarbonat, ist also sauerer Natur.

0,0756 gr Substanz ergaben 0,1794 gr CO_2 und 0,0305 gr H_2O.

0,5974 gr Substanz ergaben bei 21° und 758 mm Druck 29,00 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{10}ONCl$:		Gefunden:
C	70,45	70,21 %
H	3,91	4,18 „
N	5,47	5,50 „

Um noch einen besseren Einblick in seine Konstitutionsverhältnisse zu erlangen, wurde eine Probe dieses Körpers 5 Stunden im Bombenrohr mit konz. Salzsäure auf 150° erhitzt. Das unter starkem Druck beim Öffnen des Rohres entweichende Gas erwies sich als Kohlensäure. Der Röhreninhalt bestand aus Flüssigkeit und einer braunroten Krystallmasse. Die Flüssigkeit wurde ausgeäthert. Die wässrige enthielt, wie sich nach dem Verdampfen des Wassers zeigte, nur Chlorammonium, der Rückstand des Äther-Auszuges bestand aus Chlorphenylessigsäure vom Fp. 76,5°. Die feste Masse ergab, aus viel abs. Alkohol umkrystallisiert, glänzende, weisse Blättchen vom Fp. 133°. Die Vermutung, dass Chlor-

desoxybenzoïn vorlag, wurde durch das Resultat der Analyse bestätigt.

Es gaben 0,2062 gr Substanz 0,5501 gr CO_2 und 0,0948 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{11}OCl$:		Gefunden:
C	72,88	72,75 %
H	4,77	5,10 „

Die Zerlegung durch konz. Salzsäure erklärt sich aus der Bildung der Carbonsäure als Zwischenphase, die dann unter Abgabe von Kohlensäure das Chlordesoxybenzoïn bildet.

Den vorliegenden Körper, das Benzoyl-p-chlorbenzylcyanid, kann man demnach rationellerweise als p-Chlorcyandesoxybenzoïn bezeichnen. Um Unklarheiten wegen der Stellung der Cyangruppe zu vermeiden, die wie bewiesen und wie aus den ganzen Umständen hervorgeht, nur an dem einen, aliphatischen, Kohlenstoffatom des Desoxybenzoïns sitzen kann, werde ich fernerhin die Benennung p-Chlor-α-cyandesoxybenzoïn gebrauchen. Ich benutze diese Gelegenheit, darauf hinzuweisen, dass bei allen durchgeführten Reactionen sich diese Muttersubstanz als wahres Keton bethätigte und kein Umstand bei diesen Operationen darauf hinwies, dass es auch in der Enolform reagierte, abgesehen von der Bildungsmöglichkeit von Salzen der Alkalien, bei denen es dahingestellt sei, ob die Alkalien mit dem Methinwasserstoff der Ketoform oder mit dem Hydroxylwasserstoff der Enolform sich umsetzen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Chlor-α-Cyandesoxybenzoïn.

Das Cyanid wurde in überschüssigem 70 %igen Alkohol gelöst, dann die berechnete Menge freies Phenylhydrazin

zugegeben und diese Mischung circa ½ Stunde im Sieden erhalten. Schon beim Sieden schied sich ein krystallinischer Körper aus, dessen Volumen beim Erkalten zunahm. Aus abs. Alkohol umkrystallisiert, wurden Nädelchen erhalten vom Fp. 149°, die in Natriumcarbonat unlöslich waren, jedoch löslich in verd. Säuren, also basischen Charakter besitzen. Dieser Umstand spricht dafür, dass das Reactionsprodukt wahrscheinlich nicht das p-chlor-α-cyandesoxybenzoïn = phenylhydrazon:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C{=}N_2HC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_4ClCH.CN \end{array}$$

sondern das, aus diesem durch Umlagerung entstandene, 1,3-Diphenyl, 4-p-chlor-phenyl, 5-imidopyrazolon:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\overset{(3)}{C}{=}N\overset{(1)}{} \\ \quad\quad | \quad\quad \diagdown N C_6H_5 \\ C_6H_4ClCH \quad / \\ \quad\quad\quad \overset{(4)}{\diagdown} C{=}NH \\ \quad\quad\quad\quad\quad (5) \end{array}$$

vorstellt.

0,3297 gr Substanz ergaben bei 22° und 752 mm Druck 36,40 ccm N.

0,0165 gr Substanz ergaben 0,4382 gr CO_2 und 0,0772 gr H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_3Cl$:		Gefunden:
C	72,93	72,42 %
H	4,63	5,19 „
N	12,15	12,30 „

Solche Umlagerungsfälle sind übrigens nichts Aussergewöhnliches, sie sind weniger zahlreich bei Hydrazonen [1]), zahlreicher bei den Oximen [2]) beobachtet worden.

Es wurde nun das Hydrazon 2 Stunden lang mit

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 47, 116; [2] 55, 140.

[2]) Journ. f. pract. Chemie [2] 47, 129, 380; [2] 55, 312 ff.

alkoholischer Salzsäure in einem Einschlussrohr erhitzt, um diese Annahme auf ihre Wahrscheinlichkeit zu prüfen. Beim Öffnen des Rohres entwich unter ziemlich starkem Druck Chloräthyl. Der Röhreninhalt bestand aus Flüssigkeit und fester Masse, der flüssige Teil erstarrte jedoch sofort. Die feste Masse wurde nun sofort zur Entfernung salzsaueren Salzes und freier Salzsäure tüchtig mit Wasser durchgeschüttelt und schliesslich nach längerem Stehen abgesaugt. Der Fp. dieses Körpers lag bei 210 °. Die Analyse ergab:

0,1989 gr Substanz 0,5312 gr CO_2 und 0,0898 gr H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_3Cl$:		Gefunden:
C	72,93	72,83 %
H	4,63	5,01 „

Es wurde nun nach der Beckmannschen Siedepunktsmethode eine Molekulargewichtsbestimmung des obigen Körpers gemacht. Die Substanz (0,2017 gr) wurde in Benzol gelöst, dessen konstante Temperatur 1,224 war. Die Temperaturerhöhung betrug 0,071 und es wurde das Molekulargewicht gefunden zu 343,01. Eine Kontrollbestimmung bei 0,3105 gr Substanz und einer Temperaturerhöhung von 0,106 ergab als Molekulargewicht 352,6. Die Werte stimmen für das Molekulargewicht des Hydrazons (345,5).

In der Absicht, die angewandte Substanz aus der Benzollösung wiederzugewinnen, wurde das Benzol verdampft und vom rohen Rückstand der Fp. bestimmt. Er wurde zu 140 ° gefunden. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte die Substanz den Fp. 149 °, also den des Hydrazons. Die Molekulargewichtsbestimmung gilt also für das Hydrazon.

Bei einem zweiten Einschluss zeigt die Substanz, nach dem Waschen mit Wasser sofort aus heissem abs. Alkohol umkrystallisiert, den Fp. 149 °.

Zur genauen Untersuchung wurde nun ein dritter Versuch gemacht. Das resultierende rohe Produkt zeigte den Fp. 212 ° - 215 °. Ein Teil wurde auf dem Thonteller mit kaltem Alkohol gewaschen, der Fp. blieb bei 215 °. Das Produkt wurde ferner zum Teil mit Natriumcarbonat, zum Teil mit Wasser durchgeschüttelt und einige Tage stehen gelassen. Der Fp. war bei beiden Teilen noch 215 °. Wurden aber diese drei, auf verschiedene Weise behandelten Produkte in Pyridin in der Kälte gelöst und diese Lösungen mit Wasser gefällt, der Fp. der sich abscheidenden Nädelchen lag in jedem Falle jetzt bei 149 °.

Nach diesen Versuchen musste angenommen werden, dass durch die Einwirkung der Lösungsmittel in der Wärme eine Rückwandlung des neuen Körpers vom Fp. 215 ° in den ursprünglichen Körper vom Fp. 149 ° hervorgerufen wurde, ein Umstand, der recht auffallend und durch nichts zu erklären war. Das Benzol war absichtlich, wegen seiner Indifferenz, als Lösungsmittel herangezogen worden. Die Angelegenheit erklärte sich dann wider Erwarten dahin auf, dass in dem Körper vom Fp. 215 ° ein salzsaueres Salz vorliegt, dass beim Liegen an der Luft sehr langsam, beim Erhitzen in Benzol dagegen ziemlich rasch dissociirt und die Salzsäure abgiebt, indem die Muttersubstanz zurückgebildet wird. Die angeführte Beständigkeit gegen Natriumcarbonat und gegen kaltes Wasser ist nur eine scheinbare, hervorgerufen durch die merkwürdig schwere Benetzbarkeit des salzsaueren Salzes. Kocht man dasselbe mit diesen Mitteln,

löst man es in Pyridin, so wird das Salz zerlegt. Es lässt sich dann leicht das Chlor mit Hilfe von Silbernitrat nachweisen.

Versuche, ein Benzoyl- und Acetylderivat des Körpers darzustellen, waren erfolglos.

p-Chlor-α-Cyandesoxybenzoïnoxim.

$$\begin{array}{l} C_6H_5C{=}NOH \\ C_6H_4Cl.\,CH.CN \end{array}$$

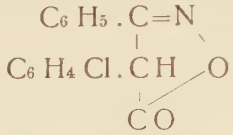
Das Cyanid wurde in 70 %igen Alkohol gelöst und dazu die berechnete Menge salzsaueren Hydroxylamins, das in Wasser gelöst war, gegeben und ½ Stunde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Auch hier schied sich das Oxim schon während des Erhitzens ab; durch Zusatz von wenig Wasser bis zur beginnenden Trübung wurde die Abscheidung des Körpers noch beschleunigt. Dieser wurde aus abs. Alkohol gereinigt und krystallisierte so in Nädelchen vom Fp. 168°. Der Körper löst sich in Natriumcarbonat und wird aus dieser Lösung durch verd. Säuren gefällt. In Säure ist er unlöslich, schwer löslich in Ammoniak, besitzt also saueren Charakter.

0,3026 gr Substanz ergaben bei 22° und 754 mm Druck 28,40 ccm N.

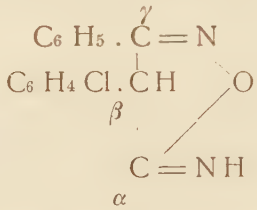
0,0642 gr Substanz ergaben 0,1560 gr CO_2 und 0,2548 gr H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{11}N_2OCl$:		Gefunden:
C	66,54	66,27 %
H	4,06	4,40 „
N	10,31	10,54 „

Phenyl-p-chlorphenylisoxazolon.



Auch mit dem Oxim wurde der Versuch ausgeführt, mittelst eines Einschlusses mit alkoholischer Salzsäure zu einem Umlagerungsprodukt, und zwar dem „α-Imido-β-p-chlorphenyl-γ-phenylisoxazolon“ zu gelangen.



Der Fp. des unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie früher erlangten rohen Produkts lag bei 154°. Letzteres wurde nun mit Wasser durchgeschüttelt und solange gewaschen, bis Silbernitrat im Filtrat keinen Niederschlag mehr gab. Die Substanz schmolz nun bei 152°, nach dem Umkrystallisieren aus abs. Alkohol bei 147°. Sie ist leicht löslich in Ammoniak, aus dieser Lösung fällbar durch Säuren, schwer löslich in Äther. Die Analyse ergab:

0,1688 gr Substanz bei 14° und 745,2 mm Druck 7,9 ccm N = 5,39 % N.

9,1757 gr Substanz ergaben 0,4261 gr CO_2 und 0,0653 gr H_2O = 66,14 % C und 4,12 % H. Sie stimmt also nicht auf den erwarteten Körper, wohl aber auf das Phenyl-p-chlorphenylisoxazolon.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2NCl$:		Gefunden:
C	66,29	66,14 %
H	3,68	4,12 „
N	5,15	5,39 „

Es muss also während der Reaction Ammoniak abgespalten worden sein. Um dies zu untersuchen und festzustellen, wurde die obenerwähnte wässerige Ausschüttelung eingedampft. Im Rückstand liess sich Chlorammon leicht nachweisen, da eine Probe des ersteren, mit Natronlauge übergossen, einen deutlich wahrnehmbaren Geruch nach Ammoniak erkennen liess und das entweichende Gas durch seine Reaction sich auch als Ammoniak erwies. Die wässerige Lösung des Eindampfungsrückstandes übte auf Silbernitrat keine reducierende Wirkung aus, also ein Beweis für das Nichtvorhandensein von Hydroxylamin.

Der Reactionsverlauf bei dem obigen Versuch ist dahin zu deuten, dass durch den Einschluss mit alkoholischer Salzsäure das p-Chlor-α-cyandesoxybenzoïnoxim in das Isoxazolonimid[1]) und dieses selbst, unter Abgabe von Ammoniak, zum Schluss in das β-p-Chlorphenyl-γ-phenyl-α-isoxazolon übergeht.

p-Chlor-α-Cyandesoxybenzoïnbromphenylhydrazon.

$$C_6H_5CN_2HC_6H_4Br$$
$$C_6H_4ClC(H).CN$$

3 gr des Ketons wurden in 70 %igen Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Bromphenylhydrazin, welches ebenfalls in 70 %igen Alkohol gelöst war, circa 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde Wasser bis zur Trübung zugesetzt und wieder bis zur klaren Lösung erhitzt. Beim Erkalten schieden sich blätterige Krystalle aus, die, aus abs. Alkohol umkrystallisiert, fest und körnig waren und den Fp.

[1]) P. S. Burns, Journ. f. prakt. Chemie. [2], 47, 105.

144 ° besassen. Löslich in verd. Säure beim Erwärmen, daraus fällbar durch Alkali, unlöslich in Natriumcarbonat und Natronlauge, also basischen Charakters. (Imidopyrazolon.)

Die Analyse stimmt auf das erwartete Produkt.

0,1986 gr Substanz ergaben bei 9 ° und 750 mm Druck 17,00 ccm N.

Berechnet für $C_{21} H_{15} N_3 Cl Br$:		Gefunden:
N	9,89	10,16 %

p-Chlor-α-Cyandesoxybenzoïndiphenylhydrazon.

$$C_6 H_5 . CN . N (C_6 H_5)_2$$
$$C_6 H_4 Cl . CH . CN$$

Dieser Körper wurde auf die gleiche Weise, wie das Bromphenylhydrazon, unter Anwendung der berechneten Menge Diphenylhydrazin gewonnen. Er stellt klare, durchsichtige, farblose Krystalle dar vom Fp. 95°. Die Reinigung, welche durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol geschah, ist, des tiefen Schmelzpunkts des Produkts wegen, sehr schwierig und die Ausbeute daher auch eine sehr geringe.

0,1283 gr Substanz ergaben bei 735 mm Druck und 12° ein Volumen von 11 ccm N.

Berechnet für $C_{27} H_{20} N_3 Cl$:		Gefunden:
N	9,96	9,84 %

Versuche, Kondensationsprodukte des Ketons mit Aminen zu erhalten, misslangen, so wurde bei einem Ansatz mit Anilin das Ausgangsmaterial, das Keton, zurückerhalten. Ebenso blieben Versuche, mit p-Toluidin und Benzidin unternommen, gleichfalls ergebnislos, auch Hydrazin lieferte trotz mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen merkwürdigerweise kein Reactionsprodukt.

Chlordesoxybenzoïncarbonsäureamid.

$$C_6H_5CO$$
$$C_6H_4Cl\,CH.CO.NH_2$$

Erhitzt man das Benzoyl-p-chlorbenzylcyanid mit alkoholischer Salzsäure bei Wasserbadtemperatur 2 Stunden im Einschlussrohr, so bildet sich unter Entstehung von Chlorammonium und unter Abspaltung von Kohlensäure das Chlordesoxybenzoïn vom Fp. 133°. Dagegen führt folgendes Verfahren ganz ausgezeichnet zum Ziele.

Das Keton wurde in reine conc. Schwefelsäure eingetragen, unter Erwärmen derselben auf dem Wasserbade. Es erfolgte Lösung mit brauner Farbe. Nach mehrstündigem Stehen wurde durch Zusatz von ungefähr der gleichen Menge Wasser eine sehr reichliche, flockige Fällung erzielt. Der Fp. dieses rot gefärbten Produktes lag bei 185°—195°. Ein vollkommen reines Material wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verd. Alkohol gewonnen. Fp. 196°. Feine, weisse Nädelchen, leicht löslich in Äther, löslich in Wasser, ebenso in heisser Natronlauge, fällbar durch Säure, unlöslich in Ammoniak.

Die Werte der Analyse stimmen auf das Säureamid.

0,1961 gr Substanz ergaben bei 7° und 760 mm Druck 9,00 ccm N.

0,1985 gr Substanz ergaben 0,4753 gr CO_2 und 0,0913 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2N$:		Gefunden:
C	65,42	65,81 %
H	5,11	4,38 „
N	5,14	5,11 „

Das Säureamid giebt beim Stehen mit Natronlauge schon in der Kälte langsam Ammoniak ab, ich setze aber gleich hinzu, dass hierbei nicht die erwartete Desoxybenzoïncarbonsäure entsteht, sondern Chlorphenylessigsäure und Benzoesäure, da ohne Zweifel das Säureamid, ebenso wie das Cyanid, Zerfall in die entsprechenden Komponenten erleidet.

Oxim der Chlordesoxybenzoïncarbonsäure.

$$C_6H_5C{=}N.OH$$
$$C_6H_4Cl.CH.COOH$$

Um das Oxim des Säureamids zu erhalten, wurde letzteres in ca. 90%igen Alkohol gelöst, mit einer wässerigen Lösung der berechneten Menge salzsaueren Hydroxylamins vermischt und 1½ Stunden gekocht. Beim Erkalten der Lösung schieden sich schlecht ausgebildete Kryställchen vom Fp. 155°—160° ab, sie schmelzen, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bei 153°. Das Produkt ist unlöslich in kalter Natronlauge, schwer löslich in kaltem Natriumcarbonat, löslich in kaltem Ammoniak; durch Säuren, in denen selbst es sich nicht löst, wird es gefällt. Ferner löst es sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,2001 gr Substanz ergaben bei 13° und 735 mm Druck 9,3 ccm N.

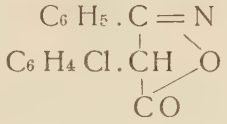
Die Analyse stimmt auf das Oxim der Säure, nicht aber auf das des Säureamids.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3NCl$:		Gefunden:
N	4,83	5,02 %

Die Mutterlauge von obigem Ansatz wurde nun ein-

gedampft und es konnte im Rückstand Chlorammonium nachgewiesen werden durch Übergiessen des ersteren mit Natronlauge und durch Prüfen des entweichenden Gases auf seine Reaction. Diese Behandlung bewirkte das Freiwerden von Ammoniak, der also im Reactionsverlaufe des obigen Ansatzes abgespalten worden war.

Die Analyse würde aber ebenso auf das Anhydrid der Säure (Isoxazolon) stimmen, dessen Stickstoffgehalt auf 5,15% berechnet wurde.



Zur Kontrollanalyse wurde nun, um ein vollkommen reines Produkt zu erhalten, der Körper bei Wasserbadtemperatur mit sehr verd. Ammoniak digeriert. Der ungelöst bleibende Teil erweist sich durch den Fp. 196° als Säureamid. Die Lösung wurde nun mit verd. Salzsäure gefällt und das gewonnene Endprodukt aus verd. Alkohol gereinigt. Fp. 153°.

0,2005 gr Substanz ergeben bei 14° und 742 mm Druck 8,7 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3NCl$:		Gefunden:
N	4,83	4,98 %

Um noch einen sichereren Beweis für die Annahme, dass das Oxim der Säure vorliegt, zu erbringen, wurde der Körper mit verdünnter Salzsäure gekocht, dann wurde filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand enthielt, deutlich nachweisbar, salzsaueres Hydroxylamin, wie die Reduktion von Silbernitrat bewies, woraus zu schliessen, dass der vorliegende Körper das Oxim der Säure ist.

Phenylhydrazon der Desoxybenzoïncarbonsäure.

$$C_6H_5.C=NNHC_6H_5$$
$$C_6H_4Cl.CH.COOH$$

Das Phenylhydrazon wurde in gleicher Weise, wie obiges Oxim, unter Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin dargestellt, freies Phenylhydrazin ermöglichte eine Umsetzung nicht. Der entstandene Körper zeigt, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, den Fp. 127°, er löst sich in Natronlauge, wenig in kaltem Natriumcarbonat und in heissem Ammoniak, wird aus seinen Lösungen durch Säuren gefällt, in denen er unlöslich ist; in den üblichen Lösungsmitteln ist er durchgängig leicht löslich. Auch hier wurde in der eingedampften Mutterlauge Chlorammonium erkannt, also ein Beweis, dass Ammoniak abgespalten worden ist. Am einfachsten lässt sich der Körper dadurch reinigen, dass man ihn in verd. Natronlauge löst und mit Salzsäure fällt (Fp. 119°), worauf man ihn aus verd. (ca. 80%igen) Alkohol reinigt (Fp. 130°). Amorphes weisses Pulver, das sich allmählich, schon beim Stehen an der Luft, zersetzt.

0,1545 gr Substanz ergaben bei 13° und 744 mm Druck 10,5 ccm N.

Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2N_2Cl$:		Gefunden:
N	7,68	7,86 %

Dem Gedanken, dass hier, in Analogie mit den Verhältnissen beim Cyanid, anstatt des Hydrazons sofort das Pyrazolonderivat sich gebildet haben könnte, steht das Analysenresultat entgegen, da das letztere an Stelle von 7,68% N 8,05% verlangen würde.

Chlordesoxybenzoïncarbonsäure.

$$C_6H_5.CO$$
$$C_6H_4Cl.CH.COOH$$

Diese Säure konnte, wiewohl die verschiedensten Methoden zu ihrer Darstellung angewandt wurden, nicht isoliert werden. Beim Kochen des Säureamids mit verd. Salzsäure wurden Ammoniak und Kohlensäure abgespalten und Chlordesoxybenzoïn erhalten. Ebenso resultatlos verlief ein Versuch, den Körper durch Kochen des Säureamids mit sehr verd. Salpetersäure zu erhalten, ferner ihn durch Eintragen von Natriumcarbonat in eine essigsauere Lösung des Säureamids zu gewinnen, auch Einleiten von trockener salpetriger Säure blieb ohne Erfolg. Die besten Resultate wurden noch erhalten beim Kochen des Säureamids mit sehr verd. Natronlauge. Die so erhaltene Lösung wurde mit Salzsäure gefällt und der entstandene Körper zeigte, aus Alkohol und schliesslich aus Wasser gereinigt, glänzende, der Benzoesäure ähnelnde Blättchen vom Fp. 83°—121°. Die entstandene Säure liess sich jedoch nicht reinigen, auch waren die Ausbeuten in jedem Falle verschwindend gering. Auch ein Einschluss des Säureamids mit Wasser, welches mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert war, lieferte nicht das gewünschte Produkt, sondern das Ausgangsmaterial zurück.

p-Chlordesoxybenzoïncarbonsäureäthylester.

$$C_6H_5.CO$$
$$C_6H_4Cl.CH.COOC_2H_5$$

In eine absolut alkoholische Lösung von p-Chlor-α-cyandesoxybenzoïn wurde trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und diese Lösung 2 Tage lang bei Zimmertemperatur in einem Druckkolben stehen gelassen,

dann wurde Wasser im Überschuss zugesetzt und das dadurch abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Nach dessen Verdunstung blieb eine Krystallmasse zurück, die, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, feine Nadeln vom Fp. 91° lieferte.

Beim Kochen mit Wasser und verd. Alkali zeigte sich der intensive Geruch nach Fruchtbonbons. Bei der Verseifung mit Natronlauge wurde Benzoesäure und p-Chlorphenylessigsäure gebildet, eine tiefe Zersetzung tritt aber ein.

0,1936 gr Substanz ergaben 0,4768 gr CO_2 und 0,0939 gr H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_3Cl$:		Gefunden:
C	67,43	67,16 %
H	4,95	5,38 „

p-Chlordesoxybenzoïncarbonsäuremethylester.

$$C_6H_5.CO$$
$$C_6H_4Cl.CH.COOCH_3$$

Dieser Ester wurde auf dieselbe Weise, wie der eben erwähnte mit Methylalkohol erhalten. Beim Verdunsten des ätherischen Auszugs schied sich eine schmierige Masse aus, deren Reinigung sehr schwer war. Durch Lösen in Ligroin und Umkrystallisieren aus verd. Alkohol wurde schliesslich ein Produkt vom Fp. 176° erhalten.

0,1731 gr Substanz ergaben 0,4220 gr CO_2 und 0,0718 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_3Cl$:		Gefunden:
C	66,55	66,48 %
H	4,50	4,60 „

Der Methylester ist wenig beständig, schon nach kurzer Zeit tritt Zersetzung ein, letztere ist tiefgehend beim Kochen mit Natronlauge. Beim Erhitzen mit Wasser oder

mit verd. Alkalien lässt die Verseifung den stark hervortretenden Fruchtgeruch bemerken.

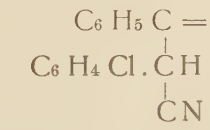
Bei einem Versuche, das Phenylhydrazon des Äthylesters der Säure zu gewinnen, wurde unter Anwendung von salzsauerem Phenylhydrazin in verd. alkoholischer Lösung ein Krystallbrei erhalten, dessen Reinigung aus verd. Alkohol geschah. Man gelangte so zu einem Produkt vom Fp. 127°, welches die Eigenschaften des Hydrazons der Säure besass. Die Annahme, dass letzterer Körper vorlag, wurde durch das Resultat der Analyse zur Gewissheit erhoben.

0,1657 gr Substanz ergaben bei 12° und 745 mm Druck 10,7 ccm N.

Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2N_2Cl$:		Gefunden:
N	7,68	7,52 %

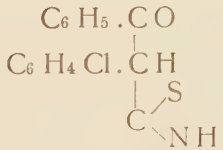
Diese letzte Verseifung des Säureesters beim Kochen mit salzsauerem Phenylhydrazin liess die Hoffnung aufkommen, dass man durch Zersetzung des Säureesters mit Salzsäure zur freien Säure selbst kommen würde, aber ein dahin gehender Versuch schlug fehl. Es ist daher anzunehmen, dass bei obigem Phenylhydrazon sich erst das Hydrazon des Säureesters bildet und dann secundär die Verseifung herbeigeführt wird.

Imido-p-chlor-α-cyandesoxybenzoïn.



Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ätherische Lösung des p-Chlor-α-cyandesoxybenzoïns, die mit einem Tropfen Ammoniak versetzt war, wurde ver-

sucht, zu einem Additionsprodukt zu gelangen, dem Thioamid:



Schon während des Einleitens entstand eine krystallinische Fällung, die sich später durch erneuten Ammoniakzusatz vergrösserte.

Die Thioamidbildung war jedoch nicht zu Stande gekommen, sondern es war die ausgeschiedene Masse nur die Ammoniak-Verbindung des ursprünglichen Desoxybenzoïns. Die Variation des Ansatzes, wo anstatt der ätherischen Lösung eine alkoholische angewandt wurde, zeitigte leider ebenfalls keine Umsetzung. Das erwähnte Ammonsalz ist wenig beständig, es dissociirt beim Liegen an der Luft ziemlich rasch; unter Abgabe des Ammoniak bildet sich das p-Chlor-α-cyandesoxybenzoïn zurück. Dieses Ammonsalz erscheint als Zwischenstufe zur Gewinnung und Bildung des Imido-p-chlor-α-cyandesoxybenzoïns. Diese Verbindung wäre dann ein dimolekulares Cyanid aus einem Molekul Benzonitril und einem Molekul p-chlorbenzylcyanid.[1])

Zu diesem Zwecke wurde das p-Chlorbenzylcyanid in einem U-Rohr auf $160^0 - 170^0$ im Ölbade erhitzt und trockenes Ammoniakgas über die Schmelze geleitet. An den kälteren Teilen des Rohres kondensierte sich während der Reaktion das, dem Verlauf derselben nach sich abspaltende Wasser. Nach einem 20 Minuten lang währenden Durchleiten wurde die Reaktion unterbrochen und die grün gefärbte Schmelze in wenig abs. Alkohol gelöst.

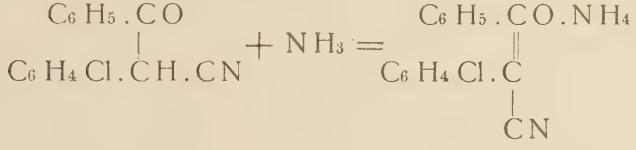
[1]) Journ. f. pract. Chemie [2], 55, 320.

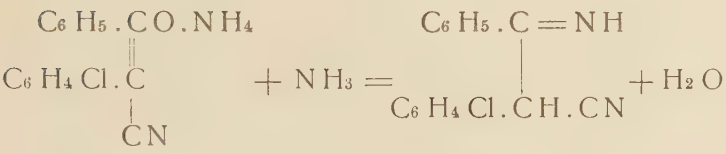
Es schieden sich beim Stehen feine, farblose Nädelchen vom Fp. 174° aus.

0,1652 gr Substanz ergaben bei 752 mm Druck und 10° ein Volumen von 15,60 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{11}N_2Cl$:		Gefunden:
N	11,00	11,18 %

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:





Alkali verursacht die Abspaltung von Ammoniak und durch Kochen mit Salzsäure wird p-Chlorbenzylcyanid zurückgebildet.

Condensationsversuch mit p-Chlorbenzylcyanid und m-Nitrobenzoesäureester.

Dieser Ester wurde durch fünfstündiges Erhitzen von 100 gr reiner m-Nitrobenzoesäure, 250 gr Schwefelsäure und 500 gr abs. Alkohol in guter Ausbeute erhalten.

Wurde die berechnete Menge Natriumäthylat zu einer Mischung von Ester und Cyanid hinzugegeben, so trat, selbst bei starker Kühlung heftige Reaktion ein, die Reaktionsmassen färbten sich erst violett, dann grün und schliesslich schwarz. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Produkt in Wasser gelöst, mit Äther ausgeschüttelt und die wässerige Lösung durch Salzsäure zersetzt. Das sich hierbei abscheidende

Öl wurde mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des letzteren blieb ein öliger Rückstand, aus dem trotz vielfach variirter Methoden kein reiner Körper erhalten werden konnte. Auch beim allmählichen Eintragen eines Gemisches von Ester und Cyanid in Natriumäthylat, welches mit vollkommen trockenem Äther angeschwemmt war, trat die Reaktion gleich heftig ein, wie vorher. Eine weitere Verarbeitung des Ansatzes lieferte hier das gleiche Resultat. Die Schmieren, welche sich gebildet hatten, wurden schliesslich fest erhalten durch Behandeln derselben mit Wasserdampf. Aus der wässrigen Flüssigkeit schieden sich gelbe Krystalle aus, die als m-Nitrobenzoesäure erkannt wurden. Die jetzt fest gewordene, braun gefärbte Masse schied aus verd. alkoholischer Lösung, nach mehrfachem Kochen mit Tierkohle und nach mehrtägigem Stehen eine reichliche Krystallmasse ab, die ebenfalls nur aus m-Nitrobenzoesäure bestand.

Phenaceto-p-chlorbenzylcyanid.

$$C_6H_5.CH_2.CO$$
$$C_6H_4Cl.\underset{|}{C}H.CN$$

Die äquimolekularen Mengen Phenylessigsäureäthylester, p-Chlorbenzylcyanid und Natriumäthylat wurden solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich eine syrupdicke, braune Flüssigkeit gebildet hatte. Dieser Ansatz unterschied sich von dem vorerwähnten analogen dadurch, dass eine glatte Lösung des Natriumäthylates in der Mischung der Ingredienzien eintrat. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Reaktionsgemenge ebenso, wie bei den beiden früheren Ansätzen weiter behandelt. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine körnige Krystall-

masse, die in abs. Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten feine Kryställchen in Nadelform vom Fp. 127 ° ab. Sie lösen sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Ausbeute ist eine bedeutend bessere als wie bei der Darstellung der anderen analogen Cyanketone. Das erwartete Produkt wurde durch das Resultat der Analyse als solches bestätigt.

0,3549 gr Substanz gaben bei 16,7 ° und 741,5 mm Druck 16,30 ccm N.

0,2010 gr Substanz gaben 0,5245 gr CO_2 und 0,0908 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{12}ONCl$:		Gefunden:
C	71,24	71,16 %
H	4,45	5,01 „
N	5,19	5,20 „

In Natriumcarbonat löst sich der Körper in der Kälte, in Natriumhydrat löst er sich in der Wärme. Aus diesen seinen Lösungen wird er durch Säuren gefällt, besitzt also sauere Eigenschaften. Beim Stehenlassen mit Natronlauge in der Kälte erleidet er alsbald Zersetzung in p-Chlorbenzylcyanid und p-Chlorphenylessigsäure. Von Säuren wird er erst bei starkem und andauerndem Erhitzen angegriffen.

Oxim des Phenaceto-p-chlorbenzylcyanids.

$$C_6H_5CH_2.C = NOH$$
$$\quad\quad\quad

abgesaugt und bildeten nach ihrer Reinigung aus abs. Alkohol feine Stäbchen vom Fp. 125°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Analyse ergab auf das Produkt stimmende Resultate.

0,2167 gr Substanz ergaben bei 17° und 752 mm Druck 18,80 ccm N.

Berechnet für $C_{16} H_{13} N_2 O Cl$:		Gefunden:
N	9,84	9,95 %

Der Versuch, mit Hilfe von verd. Salzsäure eine Abspaltung des eingetretenen Hydroxylaminrestes zu erreichen, misslang, das Material veränderte sich bei dieser Behandlung nicht. Es bleibt demnach dahingestellt, ob wir in dem Körper vom Fp. 125° das wahre Oxim, oder nicht doch schon das entsprechende Isoxazolonimid vor uns haben.

Phenylhydrazon des Phenaceto-p-chlorbenzylcyanids.

$$C_6 H_5 . C H_2 . C - N . N H C_6 H_5$$
$$\quad\quad\quad

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_3Cl$:		Gefunden:
N	11,68	11,68 %

Auch hier ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Produkt das Imidopyrazolon vorstellt.

Die Darstellung des Phenaceto-p-chlorphenylessigsäureamids gelang weder durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine Eisessiglösung des Phenaceto-p-chlorbenzylcyanids, noch durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen.

Phenaceto-p-chlorphenylessigsäureäthylester.

$$C_6H_5CH_2.CO$$
$$C_6H_4Cl.CH.COOC_2H_5$$

Die Darstellung dieses Esters geschah durch Einleiten von Salzsäuregas in eine abs. alkoholische Lösung des Cyanids. Nach eintägigem Stehen der Lösung wurde dieselbe mit Wasser versetzt, der hierdurch abgeschiedene Körper wurde mit Äther aufgenommen. Nachdem dieser abgedunstet war, hatte man eine weisse Krystallmasse vor sich, welche aus abs. Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Körper stellte so feine weisse Nädelchen vom Fp. 166°—168° dar. Eine Probe auf Stickstoff ergab das Fehlen desselben. Die Analyse bestätigte, dass der Körper der erwartete Ester war.

0,2240 gr Substanz 0,5602 gr CO_2 und 0,0125 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_3Cl$:		Gefunden:
C	68,24	68,20 %
H	5,37	6,20 „

Durch Verseifung mit Natronlauge und Salzsäure wurde, der Erfahrung gemäss, p-Chlorphenylessigsäure erhalten.

Einwirkung von Ammoniakgas auf Phenaceto-p-chlorbenzylcyanid.

$$C_6H_5CH_2.C=NH$$
$$C_6H_4Cl-CH.CN$$

Dieses Produkt wurde erhalten durch Überleiten von Ammoniakgas über das in einem U-Rohr geschmolzene Cyanid bei einer Temperatur von 170°. Nach einer halben Stunde wurde die Reaktion abgebrochen und die erstarrte, braun gefärbte Masse mittels Alkohol in Lösung gebracht. Aus letzterer schieden sich schlecht ausgebildete Krystalle aus, die in Folge der ihnen anhaftenden Schmieren, die eine Reinigung sehr erschwerten, eine sehr geringe Ausbeute darstellten. Öfteres Übergiessen mit Alkohol und Abpressen auf dem Thonteller ergab schliesslich ein analysenreines Produkt vom Fp. 67° – 70°.

Resultat der Analyse:

0,1986 gr Substanz ergaben bei 17° und 756 mm Druck 24,70 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_2Cl$:	Gefunden:
N 14,28	14,35 %

Folgende Gleichung soll zur Veranschaulichung des Vorgangs dienen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.CO \\ \quad\quad | \\ C_6H_4Cl.CH.CN \end{array} + H_2NH = \begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.C=NH \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_4Cl.CH.CN \end{array} + H_2O$$

Ameisensäureäthylester und p-Chlorbenzylcyanid. Oxymethylen-p-chlorbenzylcyanid.

$$C_6H_4Cl.\overset{\overset{CH(OH)}{\|}}{C}.CN$$

Darstellungsverfahren: Die berechnete Menge vollkommen wasser- und alkoholfreien Natriumäthylats

wurde in einem Kolben mit gänzlich trockenem Äther aufgeschwemmt. Hierin wurde ein Gemenge von trockenem Ameisensäureäthylester und p-Chlorbenzylcyanid in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln und Kühlen durch Eiswasser eingetragen. Der Kolben wurde, durch einen mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Luftkühler verschlossen, 2 Tage stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der weiss bis gelb gefärbte Kolbeninhalt auf ein Saugfilter gebracht, möglichst schnell von noch vorhandenem Äther durch Absaugen desselben befreit und unter Umrühren in Wasser gelöst. Zur Entfernung von überschüssigem p-Chlorbenzylcyanid wurde die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nachdem dieser abgehoben war, wurde die wässerige Flüssigkeit von neuem mit Äther versetzt und dann portionsweise Salzsäure bis zur saueren Reaktion hinzugefügt. Das bei dem Zugeben der Säure jedesmal abgeschiedene Öl wurde sofort durch Umschütteln im Äther zur Lösung gebracht. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine körnige Masse, die, mehrmals aus verd. Alkohol umkrystallisiert, den Fp. 157—159° besass. Aus sehr viel heissem Wasser schied sich der Körper in feinen weissen Krystallen vom Fp. 159°—161° aus. Bei Anwendung von frisch bereitetem Natriumäthylat war die Ausbeute eine sehr gute. Der Körper löst sich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und heissem Wasser, in Petroläther ist er unlöslich.

Resultat der Analyse:

0,2282 gr Substanz ergaben bei 17° und 763 mm Druck 15,60 ccm N.

0,1997 gr Substanz ergaben 0,4405 gr CO_2 und 0,0698 gr H_2O.

Berechnet für C_9H_6NOCl:		Gefunden:
C	60,16	60,11 %
H	3,34	3,88 „
N	7,79	7,96 „

Natriumhydrat und Ammoniak bewirken sehr leicht die Zersetzung des Körpers in bekannter Weise. Die wässerige Lösung besitzt sauere Reaktion, sie giebt mit Metallsalzlösungen folgende charakteristische Fällungen. So erzeugt:

Kupfersulfat einen blauen Niederschlag.

Chlorbarium einen weissen Niederschlag.

Eisenchlorid einen weissen Niederschlag, der bei weiterer Verdünnung eine blaue bis violette Färbung annimmt.

Silbernitrat hat Reduktion zu erleiden, sowohl in wässeriger, wie in schwach ammoniakalischer Lösung.

Einschluss mit konz. Salzsäure.

Um einen Einblick in die Constitution dieses Cyanids zu erlangen, wurden 3 gr desselben 3 Stunden lang in einem Bombenrohr mit konz. Salzsäure auf 130 ° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich unter geringem Druck Kohlensäure. Der Inhalt des Rohres bestand aus Flüssigkeit, in die weisse, glänzende Krystalle suspendiert waren, und einer braun gefärbten, amorphen Masse.

Die Flüssigkeit wurde filtriert und ausgeäthert; der Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers bestand aus p-Chlorphenylessigsäure. Etwa gebildete Ameisensäure konnte nicht nachgewiesen werden, natürlicherweise ist dieselbe weiter zerlegt worden. Der Eindampfungsrückstand der wässerigen Flüssigkeit, in der Ammoniak nachgewiesen wurde, bestand aus Chlorammonium.

Die amorphe Masse wurde gut mit Wasser gewaschen und getrocknet, sie ist in allen organischen Lösungsmitteln, die im allgemeinen als gebräuchlich bekannt sind, unlöslich. Diese Masse wurde gepulvert und mit Natronlauge in der Wärme digeriert. Dann wurde von einem geringen Rückstand abfiltriert und das Filtrat mit verd. Salzsäure gefällt. Der durch dieses Verfahren gewonnene weisse Körper besitzt den Fp. 105° und löst sich in kaltem Natriumcarbonat. Hieraus und aus dem Geruch und aus dem sonstigen Verhalten des Körpers wurde ersehen, dass derselbe p-Chlorphenylessigsäure war.

Benzoyloxymethylen-p-chlorbenzylcyanid.

$C_6H_4Cl.CH(CN)=CH.O.CO.C_6H_5$

Das Oxymethylen-p-chlorbenzylcyanid wurde nach der Methode von Schotten-Baumann in viel überschüssiger verd. Natronlauge gelöst und unter Kühlung und Umschütteln solange Benzoylchorid hinzugefügt, bis sich eine feste Masse gebildet hatte. Das Reaktionsgemenge wurde darauf mit Äther ausgeschüttelt und dieser vollständig verdunsten gelassen. Es blieb ein krystallinischer Rückstand, der aus viel heissem abs. Alkohol gereinigt wurde. So erhielt man feine, weisse Nadeln, die bei 140° anfingen, zusammenzusintern, und bei 145° schmelzen.

Resultat der Analyse:

0,1932 gr Substanz ergaben bei 23° und 756 mm Druck 8,80 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_{10}NO_2Cl$:		Gefunden:
N	4,93	5,10 %

Das Derivat löst sich in heissem Alkohol, in Benzol, Äther, nicht in Wasser. Eisenchlorid erzeugte in der

alkoholischen Lösung einen gelben, voluminösen Niederschlag. In Alkali ist der Körper unlöslich.

Anilidomethylen-p-chlorbenzylcyanid.

$C_6H_4Cl.C(CN)=CH.NH.C_6H_5$

Eine Lösung des Ketons in 70%igen Alkohol wurde mit der berechneten Menge Anilin versetzt und diese Mischung 2 Minuten erwärmt. Liess man das Gemenge erkalten, so schieden sich bald Krystalle ab, die aus viel abs. Alkohol umkrystallisiert wurden. Aus dieser Lösung fielen Nädelchen von gelblicher Farbe aus, die bei 163° schmelzen. In Benzol, Ligroin und Eisessig lösen sie sich.

Analysen-Ergebnis:

0,2126 gr Substanz ergaben bei 23° und 754 Mm Druck 21,10 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{11}N_2Cl$:		Gefunden:
N	11,00	11,09 %

Weder Säure, noch Alkali greifen beim Erhitzen den Körper an. Kupfersulfat und Eisenchlorid geben einen blauen und einen gelben Niederschlag.

o-Toluidomethylen-p-chlorbenzylcyanid.

$$\begin{array}{l} CH.NH.C_6H_4.CH_3 \\ \| \\ C.C_6H_4Cl \\ | \\ CN \end{array}$$

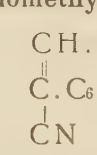
Die berechnete Menge o-Toluidin wurde in die Lösung des Cyanids in abs. Alkohol eingetragen. Die Flüssigkeit wurde durch 10 Minuten auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Beim Stehen der Reaktionsflüssigkeit bildeten sich in ihr Krystalle, welche in abs. Alkohol gelöst wurden. So entstanden durch Auskrystallisieren

schöne, gelblich gefärbte Nadeln vom Fp. 133°. Sie sind löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. In kochenden verd. Säuren, in Natriumcarbonat und Natronlauge sind sie unlöslich. Durch die Analyse wurde obiger Körper als der gesuchte festgestellt.

0,1949 gr Substanz ergaben bei 23° und 752 mm Druck 18,30 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_2Cl$:	Gefunden:
N 10,42	10,46 %

p-Toluidomethylen-p-chlorbenzylcyanid.



Eine Lösung des Cyanids in abs. Alkohol wurde mit der berechneten Menge p-Toluidin vermischt. Schon beim Stehen in der Kälte bildeten sich Krystalle, welche einer Reinigung aus abs. Alkohol unterzogen wurden. Man erzielt so glänzende Blättchen vom Fp. 186°.

Die Analyse ergab:

0,2101 gr Substanz bei 23° und 751 mm Druck 19,80 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_2Cl$:	Gefunden:
N 10,42	10,49 %

Der Körper löst sich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. Sein Verhalten gegenüber Alkali und Säure entspricht dem der Ortho-Verbindung.

Auffallend ist bei diesem Keton die Reaktionsfähigkeit, mit Toluidin Derivate zu bilden, ein Umstand, welcher im geraden Gegensatz steht zu den Beobachtungen gelegentlich der gleichen Versuche mit p-Chlor-α-cyandesoxybenzoin.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxymethylen-p-chlorbenzylcyanid.

$$\begin{array}{l} CH.NH.NHC_6H_5 \\ \| \\ C.C_6H_4Cl \\ | \\ CN \end{array}$$

Die äquivalenten Mengen des Cyanids, in 70 %igen Alkohol gelöst und die freien Phenylhydrazins wurden gemischt und circa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Nach Verlauf dieser Zeit schied sich noch in der Wärme ein krystallinischer Körper aus, der beim Erkalten des Reaktionsgemenges an Volumen zunahm. Aus seiner abs. alkoholischen Lösung erhielt man ihn in schön ausgebildeten glänzenden Blättchen vom Fp. 185°—187°, welche gelb gefärbt sind. Die Analyse stimmte auf das erwartete Produkt.

0,1931 gr Substanz ergaben bei 22° und 756 mm Druck 26,80 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_3Cl$:		Gefunden:
N	15,58	15,64 %

Versuche, ein Hydroxylaminderivat zu erhalten, schlugen merkwürdigerweise fehl. Es wurde bei hoher und niedriger Temperatur gearbeitet, in ersterem Falle wurden so Körper, die höher als 200° schmolzen, erhalten. Beim Kochen der erhaltenen Produkte mit konz. Salzsäure und Eindampfen des Gemisches, konnte im Rückstand eine Abspaltung von salzsauerem Hydroxylamin nicht nachgewiesen werden, auch die Analysen ergaben keine stimmenden Resultate.

Ausgeführt wurde vorliegende Arbeit im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Sächs. technischen Hochschule zu Dresden auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. R. Freih. von Walther im Einverständnis mit Herrn Geh. Hofrat Prof Dr. E. von Meyer.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. von Meyer und Herrn Prof. Dr. Freih. von Walther für die mir jeder Zeit gern von ihnen gewährte Unterstützung meinen allerverbindlichsten Dank auszusprechen.